

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 3 月 14 日 (14.03.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/21629 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 10/40, 6/16, H01G 9/038 (74) 代理人: 中島 淳, 外 (NAKAJIMA, Jun et al.); 〒160-0022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/07690
- (22) 国際出願日: 2001 年 9 月 5 日 (05.09.2001) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-272080 2000 年 9 月 7 日 (07.09.2000) JP  
特願2000-272081 2000 年 9 月 7 日 (07.09.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大月正珠 (OTSUKI, Masashi) [JP/JP]; 遠藤茂樹 (ENDO, Shigeki) [JP/JP]; 荻野隆夫 (OGINO, Takao) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目10番1号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 02/21629 A1

(54) Title: ADDITIVE FOR NON-AQUEOUS LIQUID ELECTROLYTE, NON-AQUEOUS LIQUID ELECTROLYTE SECONDARY CELL AND NON-AQUEOUS LIQUID ELECTROLYTE ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(54) 発明の名称: 非水電解液添加剤、非水電解液二次電池及び非水電解液電気二重層キャパシタ

(57) Abstract: An additive for a non-aqueous liquid electrolyte, characterized in that it comprises a phosphazene derivative represented by the following general formula (1):  $(PNR_2)_n$ , wherein R represents a fluorine atom or a fluorine-containing substituent, provided that at least one of all R's is a fluorine-containing substituent, n represents 3 to 14; and a non-aqueous liquid electrolyte secondary cell and a non-aqueous liquid electrolyte electric double layer capacitor comprising the additive for a non-aqueous liquid electrolyte which are excellent in low temperature characteristics and exhibit good resistance to deterioration and good flame retardancy, and accordingly are significantly high in safety. The substituent is preferably an alkoxy group.

[続葉有]



---

(57) 要約:

下記一般式（１）で表されるホスファゼン誘導体を含有することを特徴とする非水電解液添加剤である。

一般式（１）  $(PNR_2)_n$

一般式（１）においてRはフッ素又はフッ素を含む置換基を表し、全Rのうち少なくとも１つはフッ素を含む置換基である。nは３～１４を表す。前記置換基としてはアルコキシ基である態様が好ましい。

また、該非水電解液添加剤を含み、低温特性に優れ、かつ、耐劣化性、不燃性を有する安全性が非常に高い非水電解液二次電池、非水電解液電気二重層キャパシタを提供する。

## 明細書

非水電解液添加剤、非水電解液二次電池及び非水電解液電気二重層キャパシタ

## 技術分野

本発明は、非水電解液二次電池、非水電解液電気二重層キャパシタ等の非水電解液に加えられる添加剤に関する。さらに、これらの添加剤を含む、耐劣化性に優れ、かつ、不燃性に優れた非水電解液二次電池、及び、非水電解液電気二重層キャパシタに関する。

## 背景技術

従来、特に、パソコン・VTR等のAV・情報機器のメモリーバックアップやこれらの駆動電源用の二次電池として、ニッケル-カドミウム電池が主に使用されてきた。このニッケル-カドミウム電池に代替するものとして、電圧・エネルギー密度が高く自己放電性に優れる非水電解液二次電池が、近年、特に注目を集め、種々の開発が行われた結果、一部はすでに商品化されている。現在、ノート型パソコンや携帯電話等は、その半数以上がこの非水電解液二次電池によって駆動している。

前記非水電解液二次電池においては、負極の材料として、カーボンが多用され、その電解液には、該負極の表面にリチウムが生成した場合の危険性の低減及び高駆動電圧化を図るため、各種有機溶媒が使用されている。特に、カメラ用の非水電解液二次電池においては、前記負極の材料として、アルカリ金属（特に、リチウム金属やリチウム合金）等が用いられており、前記電解液として、通常エステル系有機溶媒等の非プロトン性有機溶媒が使用されている。

しかし、前記非水電解液二次電池は、高性能ではあるものの、安全性能は十分とはいえない。

まず、前記非水電解液二次電池における負極の材料として用いられるアルカリ金属（特にリチウム金属やリチウム合金等）は、水分に対して非常に高活性である。そのため、例えば、不完全な電池の封口により水分が侵入した際等には、該負極の材料と水とが反応して水素が発生し、発火等する可能性がある。また、前

記リチウム金属は低融点（約 170℃）であるため、短絡時等到大電流が急激に流れ、電池が異常に発熱すると、電池が溶融する等の非常に危険な状況になりうる。更に、その電池の発熱により、前記電解液が気化・分解してガスを発生すると、発生したガスによって電池の破裂・発火が起こる危険性が生じる。

これらの問題を解決する目的で、例えば、筒形電池において、電池の短絡時・過充電時に温度が上がり電池内部の圧力が上昇した際に、安全弁が作動すると同時に電極端子を破断させることにより、該筒型電池に、所定量以上の過大電流が流れることを抑止する機構を電池に設けた技術が提案されている（日刊工業新聞社、「電子技術」1997年39巻9号）。

ところが、必ずしも前記機構が正常に作動するわけではなく、正常に作動しない場合には、過大電流による発熱が大きくなり、依然として発火等を引き起こす危険性が残っている。

そこで、前記安全弁等による安全機構によらず、前記電解液の気化・分解や発火等の危険性を根本的に低減する優れた非水電解液二次電池の開発が要求されている。すなわち、従来の非水電解液二次電池と同等の優れた安定性、電気化学的特性を損なうことなく、耐劣化性、不燃性に優れた安全性の高い非水電解液二次電池が求められている。

一方、電池に代わる、地球環境に優しい新しいエネルギー貯蔵製品として、電気二重層キャパシタが、近年、脚光を浴びている。電気二重層キャパシタは、バックアップ電源、補助電源等を初め、各種のエネルギー貯蔵に用いられ、分極性電極と電解質との間に形成される電気二重層を利用したコンデンサである。1970年代に開発製品化され、1980年代に揺籃期を過ごし、1990年代から成長展開期を迎えた製品である。

電気二重層キャパシタは、その充放電サイクルが電極表面において電解液から電気的にイオンを吸着するサイクルである点で、その充放電サイクルが物質移動を伴う酸化還元反応のサイクルである電池とは異なる。このため、電気二重層キャパシタは、電池と比較して、瞬間充放電特性に優れ、充放電を繰り返してもこの瞬間充放電特性は殆ど劣化しない。また、電気二重層キャパシタにおいては充

放電時に充放電過電圧がないため、簡単な電気回路で足り、安価につく。しかも、残存容量が分かり易く、 $-30 \sim 90^{\circ}\text{C}$ の広範囲に亘る温度条件下で温度耐久特性を示し、無公害性でもある等、電池に比較して優れた点も多い。

前記電気二重層キャパシタは、正・負の分極性電極と電解質とを有するエネルギー貯蔵デバイスである。前記分極性電極と電解質との接触界面においては、極めて短い距離を隔てて正・負の電荷が対向して配列し、電気二重層を形成する。電解質は、電気二重層を形成するためのイオン源としての役割を担うため、分極性電極と同様に、エネルギー貯蔵デバイスの基本特性を左右する重要な物質である。

電気二重層キャパシタの電解質としては、水系電解液、非水電解液、及び、固体電解質等が知られている。なかでも、電気二重層キャパシタのエネルギー密度向上の観点から、高い作動電圧を設定できる非水電解液が、特に脚光を浴び、実用化が進んでいる。

例えば、炭酸カーボネート（炭酸エチレン、炭酸プロピレン等）、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の高誘電率の有機溶媒に、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P} \cdot \text{BF}_4$ や、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 等の溶質（支持塩）を溶解させた非水電解液がすでに実用化されている。

しかし、これらの非水電解液は、二次電池の非水電解液と同様に、安全性に問題がある。即ち、非水電解液電気二重層キャパシタが発熱すると、前記有機溶媒をベースとする非水電解液が気化・分解してガスを発生し、発生したガスによって非水電解液電気二重層キャパシタの破裂が起こりうる。また、非水電解液の溶媒の引火点が低いため、発火した際には、非水電解液に引火し、電解液表面に炎が燃え広がる危険性が高い。

そのため、前記非水電解液の気化・分解による破裂や発火等の危険性を低減した、より安全性の高い非水電解液電気二重層キャパシタの開発が望まれている。

さらに、近年、非水電解液電気二重層キャパシタの実用化が進むにつれ、電気自動車、ハイブリッド車等への展開も期待されるようになり、該非水電解液電気二重層キャパシタの安全性に対する要求はますます高まりつつある。

したがって、炎が燃え広がりにくい性質である自己消火性ないし難燃性等を

しのぐ不燃性、耐劣化性等の優れた諸特性を備え、極めて高い安全性を有する非水電解液電気二重層キャパシタの開発が、強く求められている。

#### 発明の開示

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、諸要求に応えるものである。即ち、本発明は、前記非水電解液二次電池等のエネルギー貯蔵デバイスの非水電解液に添加する非水電解液添加剤を提供する。前記非水電解液添加剤を添加することにより、それらデバイスの性能を損なうことなく、優れた耐劣化性、不燃性を備えた安全性の高い非水電解液エネルギー貯蔵デバイスの作製が可能となる。前記非水電解液添加剤を含む非水電解液は界面抵抗が低いために優れた低温特性を示す。また、本発明は、前記非水電解液添加剤を含有し、優れた低温特性を備え、耐劣化性、不燃性に優れた安全性が非常に高い非水電解液二次電池、非水電解液電気二重層キャパシタを提供する。

前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

下記一般式（１）で表されるホスファゼン誘導体を含有することを特徴とする非水電解液添加剤である。



但し、一般式（１）において、Rはフッ素を含む置換基又はフッ素を表す。該一般式（１）における全Rのうち少なくとも１つはフッ素を含む置換基である。  
nは3～14を表す。

また、一般式（１）で表されるホスファゼン誘導体を含有する非水電解液添加剤と支持塩とを含有する非水電解液と、正極と、負極と、を有することを特徴とする非水電解液二次電池である。

さらに、一般式（１）で表されるホスファゼン誘導体を含有する非水電解液添加剤と支持塩とを含有する非水電解液と、正極と、負極と、を有することを特徴とする非水電解液電気二重層キャパシタである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

[非水電解液添加剤]

本発明の非水電解液添加剤は、ホスファゼン誘導体を含有し、必要に応じてその他の成分を含有する。

ーホスファゼン誘導体ー

前記非水電解液添加剤に前記ホスファゼン誘導体を含有させる理由は、以下のような効果があるからである。

即ち、従来、非水電解液二次電池等のエネルギー貯蔵デバイスに用いられている非プロトン性有機溶媒をベースとした電解液は、短絡時等に大電流が急激に流れ、電池が異常に発熱した際に、気化・分解してガスが発生したり、発生したガス及び熱により電池の破裂・発火が起こることがあるため、危険性が高い。

これら従来の非水電解液に、前記ホスファゼン誘導体を含有する本発明の非水電解液添加剤を添加することにより、前記ホスファゼン誘導体から誘導される窒素ガス及びフッ素ガス等の作用によって非水電解液に優れた不燃性が付与される。そのため、該非水電解液添加剤を含む非水電解液エネルギー貯蔵デバイスの安全性は大幅に向上する。また、前記ホスファゼン誘導体に含まれるリンには電池を構成する高分子材料の連鎖分解を抑制する作用があるため、更に効果的に不燃性が発現される。

尚、前記「安全性」については、下記安全性の評価方法により評価することができる。

<安全性の評価方法>

前記安全性は、UL（アンダーライティングラボラトリー）規格のUL 94 HB法をアレンジした方法に従い、大気環境下において着火した炎（試験炎：800℃、30秒間）の燃焼挙動を測定することにより、具体的にはUL試験基準に基づき、不燃性石英ファイバーに1.0mlの各種電解液を染み込ませ、127mm×12.7mmの試験片を作製し、その着火性（燃焼長等）、燃焼性、炭化物の生成、二次着火時の現象等を観察することにより評価でき、試験炎が全く着

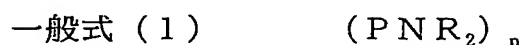
火しない場合に「安全性が高い」と判断される。

また、従来の非水電解液エネルギー貯蔵デバイスにおいては、非水電解液中の電解液あるいは支持塩の分解または反応によって生成する化合物が、電極及びその周辺部材を腐食し、また、その支持塩自体の減少が、さらにデバイスの性能を悪化させると考えられている。例えば、非水電解液二次電池の電解液として用いられているエステル系等の電解液においては、支持塩である  $\text{LiPF}_6$  塩等のリチウムイオン源等が、経時と共に  $\text{LiF}$  及び  $\text{PF}_5$  に分解し、発生する  $\text{PF}_5$  ガスや、該発生した  $\text{PF}_5$  ガスが更に水等と反応して発生する弗化水素ガス等により、腐蝕が進行して劣化するものと考えられている。つまり、非水電解液の導電性が低下するとともに、発生する弗化水素ガスで極材が劣化する現象が起こる。

一方、ホスファゼン誘導体は、電解液あるいは支持塩、例えば、前記  $\text{LiPF}_6$  等のリチウムイオン源、の分解を抑制し安定化に寄与する（特に、 $\text{PF}_5$  に対して有効に働く）。したがって、従来の非水電解液にホスファゼン誘導体を添加することにより、前記非水電解液の分解反応が抑制され、腐蝕、劣化を防止することが可能となる。

#### — 分子構造 —

前記ホスファゼン誘導体は、下記一般式（１）で表されるホスファゼン誘導体である。



但し、一般式（１）において、 $R$  はフッ素を含む置換基又はフッ素を表す。該一般式（１）における全  $R$  のうち少なくとも１つはフッ素を含む置換基である。 $n$  は 3 ～ 14 を表す。

前記ホスファゼン誘導体が、前記一般式（１）で表されるホスファゼン誘導体である理由としては、以下の通りである。

即ち、ホスファゼン誘導体を含有すれば、非水電解液に優れた自己消火性ないし難燃性を付与することができるが、更に、前記一般式（１）で表され全  $R$  のうち少なくとも１つがフッ素を含む置換基であれば、前記非水電解液に優れた不燃性を付与することが可能となる。更にまた、全  $R$  のうち少なくとも１つがフッ素



であれば、更に優れた不燃性を付与することが可能となる。

「不燃性」とは、前記「安全性の評価方法」において、非水電解液に試験炎を添加しても全く着火しない性質、即ち、試験炎が試験片に着火しない（燃焼長：0 mm）性質を言う。

尚、「自己消火性」とは、前記「安全性の評価方法」において、着火した炎が25～100 mmラインで消火し、かつ、落下物にも着火が認められない状態となる性質をいい、「難燃性」とは、前記「安全性の評価方法」において、着火した炎が25 mmラインまで到達せず、かつ、落下物にも着火が認められない状態となる性質をいう。

前記一般式（1）における置換基としては、アルコキシ基のほか、アルキル基、アシル基、アリール基、カルボキシ基等が挙げられ、非水電解液の不燃性に特に優れる点で、アルコキシ基が好適である。

前記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基などのほか、メトキシエトキシ基などのアルコキシ基置換アルコキシ基等が挙げられ、不燃性に優れる点で、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基が特に好ましい。また非水電解液の低粘度化の点では、メトキシ基が好ましい。

前記一般式（1）において、 $n$ としては、非水電解液に優れた不燃性を付与し得る点で、3～14が好ましい。 $n$ が3のとき、一般式（1）における全Rのうち少なくとも一つはフッ素であり、少なくとも他の一つはアルコキシ基及びフェノキシ基のいずれかであるのが好ましく、 $n$ が4～14のとき、一般式（1）における全Rのうち少なくとも一つがフッ素であるのが好ましい。

なお、前記一般式（1）において、Rが全てアルコキシ基及びフェノキシ基のいずれかである場合には、難燃性を示すものの前記不燃性を示さず、また、 $n$ が3であって、かつ、Rが全てフッ素である場合には、ホスファゼン誘導体自体は不燃性であるが、沸点が非常に低いことから、炎が近づくと即揮発してしまい好ましくない。この場合、残された非プロトン性有機溶媒等が燃焼することとなる。 $n$ が4以上であれば、ホスファゼン誘導体の沸点は高く優れた不燃効果を奏する。 $n$ は目的に応じて適宜選択される。

前記フッ素のホスファゼン誘導体における含有量としては、3～70重量%が好ましく、7～45重量%がより好ましい。

前記含有量が、前記数値範囲内であれば、本発明特有の効果である「不燃性」を特に好適に奏することができる。

前記ホスファゼン誘導体の分子構造としては、前述のフッ素以外にも、塩素、臭素等のハロゲン元素を含んでいてもよい。なお、ハロゲン元素を含む置換基を有する化合物においては、ハロゲンラジカルの発生が問題となることがあるが、前記ホスファゼン誘導体は、分子構造中のリン元素がハロゲンラジカルを捕促し、安定なハロゲン化リンを形成するため、このような問題は発生しない。

前記一般式(1)におけるR及びn値を適宜選択することにより、より好適な不燃性、粘度、混合に適する溶解性等を有する非水電解液の合成が可能となる。これらのホスファゼン誘導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

#### ――引火点――

前記ホスファゼン誘導体の引火点としては、特に制限はないが、発火の抑制等の点から、100℃以上が好ましく、150℃以上がより好ましい。

前記ホスファゼン誘導体が、100℃以上に引火点を有していると、発火等が抑制され、また、仮にエネルギー貯蔵デバイス内部で発火等が生じて、引火して電解液表面に燃え広がる危険性を低下させることが可能となる。

なお、前記引火点とは、具体的には、物質表面に炎が広がり、少なくとも該物質表面の75%を覆う温度をいう。前記引火点は、空気と可燃性混合物を形成する傾向度を見る尺度となるものであり、本発明においては、以下のミニフラッシュ法により測定した値を用いた。即ち、密閉したカップ方式で、4mlの小さな測定チャンバー、加熱カップ、フレイム、イグニッション部、及び、自動フレイム感知システムを備えた装置(自動引火測定器)(MINIFLASH、GRABNER INSTRUMENTS社製)を用意し、測定する試料1mlを加熱カップに入れ、カバーをし、カバー上部から加熱カップを加熱開始した。以降、一定間隔で試料温度を上昇させ、カップ内の蒸気と空気混合物へ一定温度間隔で

イグニッションさせ、引火を検知した。引火が検知された時の温度を引火点と認定した。

前記本発明の非水電解液添加剤の添加量としては、後述の本発明の非水電解液二次電池または非水電解液電気二重層キャパシタにおけるホスファゼン誘導体の含有量の好ましい数値範囲に相当する量が好適である。前記添加量を前記数値範囲内の値に調整することにより、非水電解液の不燃性、耐劣化性等の本発明の効果を好適に付与できる。

以上、本発明によれば、上で説明した非水電解液添加剤を非水電解液エネルギー貯蔵デバイスに添加することにより、デバイスとして必要な電気的特性等を維持しつつ、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、低温特性に優れ、かつ、優れた不燃性を有するため安全性が非常に高い非水電解液エネルギー貯蔵デバイスを作製することができる。

#### 《非水電解液エネルギー貯蔵デバイス》

##### [非水電解液二次電池]

前記本発明の非水電解液二次電池は、正極と、負極と、非水電解液と、を有し、必要に応じてその他の部材を有する。

##### －正極－

前記正極の材料としては、特に制限はなく、公知の正極材料から適宜選択して使用できる。例えば、 $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $MnO_2$ 、 $MoO_3$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等の金属酸化物、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 等の金属硫化物、ポリアニリン等の導電性ポリマー等が好適に挙げられ、これらの中でも、高容量で安全性が高く電解液の濡れ性に優れる点で、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ が特に好適である。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記正極の形状としては、特に制限はなく、電極として公知の形状の中から適宜選択することができる。例えば、シート状、円柱形状、板状形状、スパイラル形状等が挙げられる。

##### －負極－

前記負極の材料としては、リチウム又はリチウムイオン等を吸蔵・放出可能であれば特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、

例えばリチウムを含む材料、具体的には、リチウム金属自体、リチウムと、アルミニウム、インジウム、鉛、又は、亜鉛等との合金、リチウムをドーピングした黒鉛等の炭素材料などが好適に挙げられる。これらの中でも、安全性がより高い点で、黒鉛等の炭素材料が好ましい。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記負極の形状としては、特に制限はなく、前記正極の形状と同様の公知の形状から適宜選択することができる。

#### — 非水電解液 —

前記非水電解液は、支持塩及び前記本発明の非水電解液添加剤を含有し、必要に応じてその他の成分を含有する。

#### — 支持塩 —

前記支持塩としては、例えば、リチウムイオンのイオン源等が好ましく、該リチウムイオンのイオン源としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、及び、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウム塩が好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記支持塩の配合量としては、前記非水電解液(溶媒成分)1kgに対し、0.2～1モルが好ましく、0.5～1モルがより好ましい。

前記配合量が、0.2モル未満の場合には、非水電解液の十分な導電性を確保することができず、電池の充放電特性に支障をきたすことがある一方、1モルを超える場合には、非水電解液の粘度が上昇し、前記リチウムイオン等の十分な移動度が確保できないため、前述と同様に非水電解液の十分な導電性を確保できず、電池の充放電特性に支障をきたすことがある。

#### — 非水電解液添加剤 —

前記非水電解液添加剤は、前記本発明の「非水電解液添加剤」の項で既に述べたのと同様であり、前記ホスファゼン誘導体を含有する。

## — 粘度 —

前記非水電解液の25℃における粘度としては、 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  ( $10 \text{ cP}$ ) 以下が好ましく、 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  ( $5 \text{ cP}$ ) 以下がより好ましい。

前記粘度が、 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  ( $10 \text{ cP}$ ) 以下であれば、低内部抵抗、高導電率等の優れた電池特性を有する非水電解液二次電池となる。

なお、前記粘度は、粘度測定計 (R型粘度計 Model RE500-SL、東機産業 (株) 製) を用い、 $1 \text{ rpm}$ 、 $2 \text{ rpm}$ 、 $3 \text{ rpm}$ 、 $5 \text{ rpm}$ 、 $7 \text{ rpm}$ 、 $10 \text{ rpm}$ 、 $20 \text{ rpm}$ 、及び、 $50 \text{ rpm}$  の各回転速度で120秒間ずつ測定し、指示値が50～60%となった時の回転速度を分析条件とし、その際の粘度を測定することによって求めた。

## — 含有量 —

前記非水電解液における前記ホスファゼン誘導体の含有量としては、該ホスファゼン誘導体を含有することにより好適に得られる効果によって、非水電解液により優れた「不燃性」を付与し得る第1の含有量、非水電解液に好適に「耐劣化性」を付与し得る第2の含有量の2通りの含有量が挙げられる。

前記「不燃性」をより好適に付与し得る観点からは、前記非水電解液における前記ホスファゼン誘導体の第1の含有量としては、10体積%以上が好ましく、15体積%以上がより好ましい。

前記含有量が、10体積%未満では、非水電解液に十分な「不燃性」を発現させ得ないことがある。

前記「不燃性」の観点から、前記非水電解液としては、前記環状ホスファゼン誘導体、 $\text{LiPF}_6$ 、エチレンカーボネート及び／又はプロピレンカーボネートを含む場合、及び、前記環状ホスファゼン誘導体、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、プロピレンカーボネートを含む場合、が特に好ましい。これらの場合には、前述の記載にかかわらず、前記含有量が少量であっても、優れた不燃性の効果を有する。即ち、環状ホスファゼン誘導体の非水電解液における含有量としては、不燃性を発現させるためには、5体積%以上が好ましい。

前記「耐劣化性」を好適に付与し得る観点からは、前記非水電解液における前

記ホスファゼン誘導体の第2の含有量としては、2体積%以上が好ましく、2～75体積%がより好ましい。

前記含有量が、前記数値範囲内であれば、好適に劣化を抑制することができる。

また、耐劣化性と不燃性とを高度に両立する観点からは、10～75体積%がより好ましく、15～75体積%が更に好ましい。

尚、「劣化」とは、前記支持塩（例えば、リチウム塩）の分解をいい、該劣化防止の効果を下記安定性の評価方法により評価した。

(1) 先ず、支持塩を含む非水電解液を調製後、水分率を測定する。次に、高速液体クロマトグラフィー（イオンクロマトグラフィー）により、非水電解液中の弗化水素の濃度を測定する。更に、目視により非水電解液の色調を観察した後、充放電試験により充放電容量を算出する。

(2) 上記非水電解液を2ヶ月間グローブボックス内で放置した後、再び、水分率、弗化水素の濃度を測定し、色調を観察し、充放電容量を算出し、得られた数値の変化により安定性を評価する。

#### —その他の成分—

その他の成分としては、安全性の点で、非プロトン性有機溶媒等が特に好ましい。

前記非水電解液に、前記非プロトン性有機溶媒が含有されていると、非水電解液の低粘度化、電気導電性の向上が容易に達成される。

前記非プロトン性有機溶媒としては、特に制限はないが、前記非水電解液の低粘度化の点で、エーテル化合物やエステル化合物等が挙げられ、具体的には、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、ジフェニルカーボネート等が好適に挙げられる。

これらの中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン等の環状エステル化合物、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状エステル

化合物、等が好ましく、前記環状のエステル化合物は比誘電率が高く支持塩等の溶解性に優れる点で好ましく、前記鎖状のエステル化合物は低粘度であるため、前記非水電解液を低粘度化させることができる点で好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいが、2種以上を併用するのが好ましい。

ー非プロトン性有機溶媒の粘度ー

前記非プロトン性有機溶媒の25℃における粘度としては、非水電解液の粘度を容易に低下させることができる点で、10 mPa・s (10 cP) 以下が好ましく、5 mPa・s (5 cP) 以下がより好ましい。

ーその他の部材ー

前記その他の部材としては、非水電解液二次電池において、正負極間に、両極の接触による電流の短絡を防止する役割で介在させるセパレーター、通常電池に使用されている公知の各部材などが好適に挙げられる。

が挙げられる。

前記セパレーターの材質としては、両極の接触を確実に防止し得、かつ、電解液を通したり含んだりできる材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の合成樹脂製の不織布、薄層フィルム等が好適に挙げられる。これらの中でも、厚さ20～50 μm程度のポリプロピレン又はポリエチレン製の微孔性フィルムが特に好適である。

<非水電解液二次電池の容量>

前記非水電解液二次電池の容量としては、LiCoO<sub>2</sub>を正極とした場合、充放電容量 (mAh/g) で、140～145 (mAh/g) が好ましく、143～145 (mAh/g) がより好ましい。

なお、前記充放電容量は、公知の測定方法、例えば、半開放型セルあるいは、密閉型コインセル（日刊工業新聞社発行、リチウムイオン2次電池、芳尾真幸参照）を用い、充放電試験を行い、充電電流 (mA)、時間 (t) 及び極材重量 (g) より、容量を求める方法によって測定することができる。

<非水電解液二次電池の形態>

前記非水電解液二次電池の形態としては、特に制限はなく、コインタイプ、ポ

タンタイプ、ペーパータイプ、角型又はスパイラル構造の円筒型電池等、種々の公知の形態が好適に挙げられる。

前記スパイラル構造の場合、例えば、シート状の正極を作製して集電体を挟み、これに、負極（シート状）を重ね合わせて巻き上げる等により非水電解液二次電池を作製することができる。

#### <非水電解液二次電池の性能>

前記本発明の非水電解液二次電池は、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、低温特性に優れ、かつ、優れた不燃性を有するため、安全性が非常に高い。

#### [非水電解液電気二重層キャパシタ]

前記本発明の非水電解液電気二重層キャパシタは、正極と、負極と、非水電解液と、を有し、必要に応じてその他の部材を有する。

#### ー正極ー

前記正極の材料としては、特に制限はないが、通常、炭素系の分極性電極が好ましい。該分極性電極としては、通常、比表面積及びかさ比重が大きく、電気化学的に不活性で、抵抗が小さい等の特性を有する電極が好ましい。

前記分極性電極としては、特に制限はないが、一般的には、活性炭を含有し、必要に応じて導電剤やバインダー等のその他の成分を含有する。

#### ー活性炭ー

前記活性炭の原料としては、特に制限はなく、例えば、フェノール樹脂のほか、各種の耐熱性樹脂、ピッチ等が好適に挙げられる。

前記耐熱性樹脂としては、例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテル、ポリエーテルケトン、ビスマレイミドトリアジン、アラミド、フッ素樹脂、ポリフェニレン、ポリフェニレンスルフィド等の樹脂が好適に挙げられる。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記正極に用いられる活性炭の形体としては、比表面積をより広くして、非水電解液電気二重層キャパシタの充電容量を大きくする点から、粉末状、繊維布状



等の形体が好ましい。

また、これらの活性炭は、非水電解液電気二重層キャパシタの充電容量をより大きくする目的で、熱処理、延伸成形、真空高温処理、圧延等の処理がなされていてもよい。

—その他の成分（導電剤、バインダー）—

前記導電剤としては、特に制限はないが、黒鉛、アセチレンブラック等が挙げられる。

前記バインダーの材質としては、特に制限はないが、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン等の樹脂が挙げられる。

—負極—

前記負極としては、前記正極と同様の分極性電極が好適に挙げられる。

—非水電解液—

前記非水電解液は、前記本発明の非水電解液添加剤及び支持塩を含有し、必要に応じてその他の成分を含有する。

—支持塩—

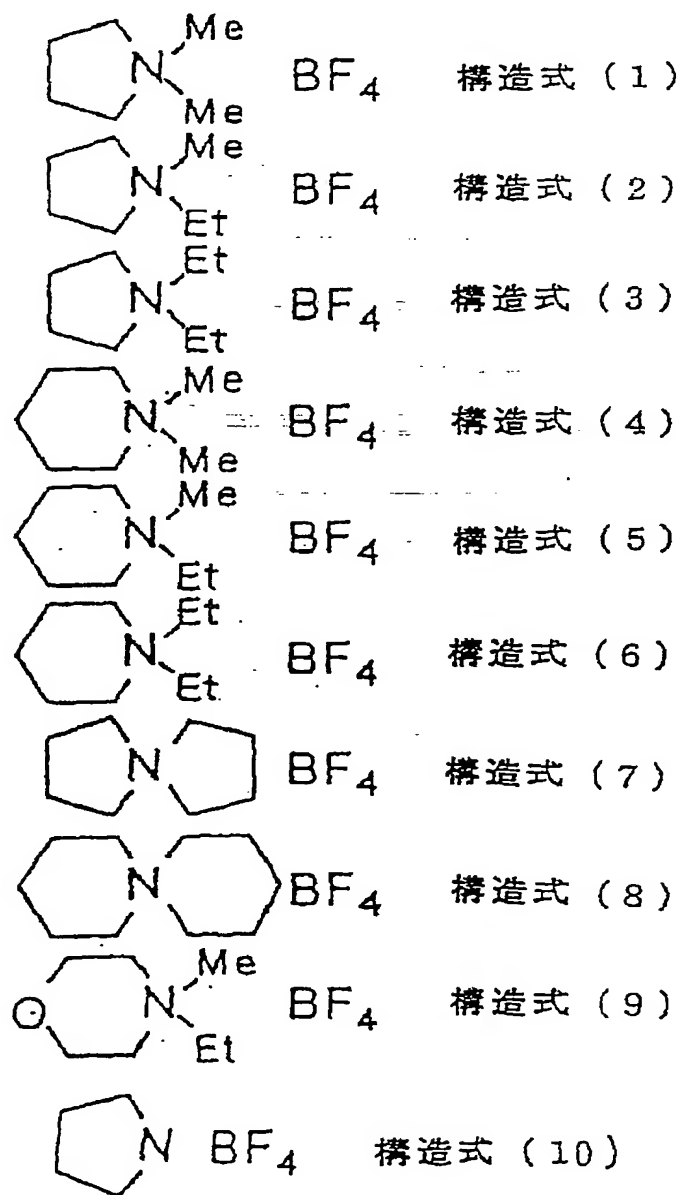
前記支持塩としては、従来公知のものから選択できるが、良好な非水電解液における電気導電性等の電気特性を示す点で、四級アンモニウム塩が好ましい。

前記四級アンモニウム塩は、前記非水電解液において、電気二重層キャパシタを形成するためのイオン源としての役割を担う溶質であり、非水電解液の電気導電性等の電気特性を効果的に向上させることが可能な点で、多価イオンを形成し得る四級アンモニウム塩であることが必要とされる。

前記四級アンモニウム塩としては、例えば、 $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $\text{CH}_3(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{ClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{PF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{AsF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{SbF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{BCH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot$

B (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N · B (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>等が好適に挙げられる。また、これらの四級アンモニウム塩のヘキサフルオロリン磷酸塩でも構わない。さらに、分極率を大きくすることで、溶解度を向上させることができるため、異なるアルキル基がN原子に結合した四級アンモニウム塩を使用してもよい。

更に、前記四級アンモニウム塩としては、例えば、以下の構造式 (1) ~ (10) で表わされる化合物等が好適に挙げられる。



尚、上記構造式において、M.e は、メチル基を表わし、E t は、エチル基を表

わす。

これらの四級アンモニウム塩の中でも、特に、高い電気導電性を確保する点からは、陽イオンとして  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  や、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$  等を発生し得る塩が好ましい。また、式量が小さい陰イオンを発生し得る塩が好ましい。

これらの四級アンモニウム塩は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記支持塩の配合量としては、前記非水電解液（溶媒成分）1 kg に対し、0.2～1.5 モルが好ましく、0.5～1.0 モルがより好ましい。

前記配合量が、0.2 モル未満の場合には、非水電解液の十分な電気導電性等の電気特性を確保することがある一方、1.5 モルを超える場合には、非水電解液の粘度が上昇し、電気導電性等の電気特性が低下することがある。

#### —非水電解液添加剤—

前記非水電解液添加剤は、前記本発明の「非水電解液添加剤」の項に記載したのと同様であり、前記ホスファゼン誘導体を含有する。

#### —粘度—

前記非水電解液二次電池の非水電解液「粘度」の項に記載したのと同様である。

#### —含有量—

前記非水電解液二次電池の非水電解液「含有量」の項に記載したのと同様である。ただし、劣化防止の効果を評価する際に、二次電池においては充放電容量を算出したのに対し、電気二重層キャパシタにおいては内部抵抗を算出した。

#### —その他の成分—

前記非水電解液二次電池の非水電解液「その他の成分」の項に記載したのと同様である。

#### —非プロトン性有機溶媒の粘度—

前記非水電解液二次電池の非水電解液「非プロトン性有機溶媒の粘度」の項に記載したのと同様である。

#### —その他の部材—

前記その他の部材としては、セパレーター、集電体、容器等が挙げられる。

前記セパレーターは、非水電解液電気二重層キャパシタの短絡防止等を目的として、正負電極間に介在される。該セパレーターとしては、特に制限はなく、通常、非水電解液電気二重層キャパシタのセパレーターとして用いられる公知のセパレーターが好適に用いられる。

その材質としては、二次電池におけるセパレーターと同様に、微多孔性フィルム、不織布、紙等が好適に挙げられる。具体的には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の合成樹脂製の不織布、薄層フィルム等が好適に挙げられる。これらの中でも、厚さ20～50 $\mu$ m程度のポリプロピレン又はポリエチレン製の微孔性フィルムが特に好適である。

前記集電体としては、特に制限はなく、通常非水電解液電気二重層キャパシタの集電体として用いられる公知のものが好適に用いられる。該集電体としては、電気化学的耐食性、化学的耐食性、加工性、機械的強度に優れ、低コストであるものが好ましく、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、導電性樹脂等の集電体層等が好ましい。

前記容器としては、特に制限はなく、通常非水電解液電気二重層キャパシタの容器として用いられる公知のものが好適に挙げられる。

前記容器の材質としては、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、導電性樹脂等が好適である。

前記セパレーター、集電体、及び、容器のほか、前記その他の部材としては、通常非水電解液電気二重層キャパシタに使用されている公知の各部材が好適に挙げられる。

#### <非水電解液電気二重層キャパシタの内部抵抗>

前記非水電解液電気二重層キャパシタの内部抵抗( $\Omega$ )としては、0.1～0.3( $\Omega$ )が好ましく、0.1～0.25( $\Omega$ )がより好ましい。

なお、前記内部抵抗は、公知の測定方法、例えば下記内部抵抗の測定方法により得ることができる。即ち、非水電解液電気二重層キャパシタを作製し、充放電曲線を測定した際、充電停止(Charge Rest)又は放電停止(Discharge Rest)に伴う電位のふれ幅を測定して得る。

### <非水電解液電気二重層キャパシタの形態・用途>

前記非水電解液電気二重層キャパシタの形態としては、特に制限はなく、シリンドラ型（円筒型、角型）、フラット型（コイン型）等の公知の形態が、好適に挙げられる。

前記非水電解液電気二重層キャパシタは、例えば、種々の電子機器、産業用機器、航空用機器などのメモリーバックアップ用や、玩具、コードレス用機器、ガス機器、瞬間湯沸し機器等の電磁ホールド用や、腕時計、柱時計、ソーラ時計、A G S 腕時計等の時計用の電源等として好適に用いられる。

### <非水電解液電気二重層キャパシタの性能>

前記本発明の非水電解液電気二重層キャパシタは、充分な電気導電性等の電気特性を維持しつつ、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、低温特性に優れ、かつ、優れた不燃性を有するため安全性が非常に高い。

### 実施例

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

### 《非水電解液二次電池》

#### （実施例 1）

#### 〔非水電解液の調製〕

ジエチルカーボネートとエチレンカーボネートとの混合溶媒（混合比（体積比）：ジエチルカーボネート／エチレンカーボネート＝1／1）（非プロトン性有機溶媒）90 ml に、ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、n が 3 であって、4 つの R がフッ素、2 つの R がフッ素を含むメトキシ基である環状ホスファゼン誘導体（ホスファゼン誘導体におけるフッ素の含有量：50 重量%））（非水電解液添加剤）10 ml を添加（10 体積%）し、更に、 $\text{LiBF}_4$ （支持塩）を 0.75 モル/kg の濃度で溶解させ、非水電解液（25℃における粘度：4.2 mPa・s（4.2 cP））を調製した。

### <不燃性の評価>

得られた非水電解液について、後述の安全性の評価方法と同様にして評価を行

い、非水電解液に試験炎を添加しても全く着火しなかった場合（燃焼長：0 mm）を不燃性ありと評価した。結果を表1に示す。

#### <難燃性の評価>

後述の安全性の評価方法と同様にして評価を行い、着火した炎が装置の25 mmラインまで到達せずかつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を難燃性ありと評価した。結果を表1に示す。

#### <安全性の評価>

得られた非水電解液について、下記に示すようにして安全性の評価を行った。即ち、UL（アンダーライティングラボラトリー）規格のUL94HB法をアレンジした方法に従い、大気環境下において着火した炎（試験炎：800℃）の燃焼挙動を測定することにより、具体的にはUL試験基準に基づき、不燃性石英ファイバーに1.0 mlの各種電解液を染み込ませ、127 mm×12.7 mmの試験片を作製し、その着火性（燃焼長等）、燃焼性、炭化物の生成、二次着火時の現象等を観察することにより評価し、試験炎が全く着火しない場合「安全性が高い」と判断した。結果を表1に示す。

#### <劣化の評価>

得られた非水電解液について、前述の安定性の評価方法と同様に、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の水分率（ppm）、弗化水素濃度（ppm）、充放電容量（mAh/g）を測定・算出し、劣化の評価を行った。この時、充放電容量（mAh/g）は、重量既知の正極又は前述の負極を用いて充放電曲線を測定し、得られた充電量、放電量を用いた電極又は負極の重量で除することにより求めた。また、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の非水電解液の色調変化を目視により観察した。結果を表1に示す。

#### [非水電解液二次電池の作製]

化学式 $\text{LiCoO}_2$ で表されるコバルト酸化物を正極活物質として用い、 $\text{LiCoO}_2$ 100部に対して、アセチレンブラック（導電助剤）を10部、テフロンバインダー（結着樹脂）を10部添加し、有機溶媒（酢酸エチルとエタノールとの

50/50重量%混合溶媒)で混練した後、ロール圧延により厚さ100 $\mu$ m、幅40mmの薄層状の正極シートを作製した。

その後、得られた正極シート2枚を用いて、表面に導電性接着剤を塗布した、厚さ25 $\mu$ mのアルミニウム箔(集電体)を挟み込み、これに厚さ25 $\mu$ mのセパレーター(微孔性フィルム:ポリプロピレン性)を介在させ、厚さ150 $\mu$ mのリチウム金属箔を重ね合わせて巻き上げ、円筒型電極を作製した。該円筒型電極の正極長さは約260mmであった。

前記円筒型電極に、前記非水電解液を注入して封口し、単三型リチウム電池を作製した。

#### <電池特性等の測定・評価>

得られた電池について、20℃において、初期の電池特性(電圧、内部抵抗)を測定・評価した後、下記評価の方法により、充放電サイクル性能を測定・評価した。これらの結果を表1に示す。

#### <<充放電サイクル性能の評価>>

上限電圧4.5V、下限電圧3.0V、放電電流100mA、充電電流50mAの条件で、50サイクルまで充放電を繰り返した。この時の充放電の容量を、初期における充放電の容量と比較し、50サイクル後の容量減少率を算出した。合計3本の電池について、同様に測定・算出し、これらの平均値をとり、充放電サイクル性能の評価とした。

#### <低温特性の評価(低温放電容量の測定)>

得られた電池について、放電時の温度を、低温(-10℃、-20℃)とした外は、前記「充放電サイクル性能の評価」と同様の条件で、50サイクルまで充放電を繰り返した。この時の低温における放電容量を、20℃において測定した放電容量と比較し、下記式(2)より放電容量残存率を算出した。合計3本の電池について、同様に測定・算出し、これらの平均値をとり、低温特性の評価とした。結果を表1に示す。

式(2): 放電容量残存率 =

低温放電容量 / 放電容量(20℃) × 100 (%)

## (実施例 2)

実施例 1 の「非水電解液の調製」において、ジエチルカーボネートとエチレンカーボネートとの混合溶媒を 95 ml とし、ホスファゼン誘導体を 5 ml (5 体積%) としたほかは、実施例 1 と同様に非水電解液を調製 (25℃における粘度: 3.9 mPa·s (3.9 cP)) し、不燃性、難燃性、安全性、及び、耐劣化性の評価を行った。また、実施例 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、初期の電池特性 (電圧、内部抵抗)、充放電サイクル性能、及び、低温特性をそれぞれ測定・評価した。結果を表 1 に示す。

## (実施例 3)

実施例 1 の「非水電解液の調製」において、ジエチルカーボネートとエチレンカーボネートとの混合溶媒を 95 ml とし、ホスファゼン誘導体を 5 ml (5 体積%) とし、LiBF<sub>4</sub> (支持塩) を LiPF<sub>6</sub> (支持塩) に代えた外は、実施例 1 と同様に非水電解液を調製 (25℃における粘度: 3.9 mPa·s (3.9 cP)) し、不燃性、難燃性、安全性、及び、耐劣化性の評価を行った。また、実施例 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、初期の電池特性 (電圧、内部抵抗)、充放電サイクル性能、及び、低温特性をそれぞれ測定・評価した。結果を表 1 に示す。

## (比較例 1)

実施例 1 の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体を、ホスファゼン誘導体 (前記一般式 (1) において、n が 3 であって、6 つの R が総てエトキシエトキシ基である環状ホスファゼン誘導体) に代えた外は、実施例 1 と同様に非水電解液を調製 (25℃における粘度: 23.5 mPa·s (23.5 cP)) し、不燃性、難燃性、安全性、及び、耐劣化性の評価を行った。また、実施例 1 と同様にして非水電解液二次電池を作製し、初期の電池特性 (電圧、内部抵抗)、充放電サイクル性能、及び、低温特性をそれぞれ測定・評価した。結果を表 1 に示す。



表 1

実施例	電解液調製直後 (劣化の評価)			2ヶ月放置(グ ローブボックス内) (劣化の評価)			色調変化		劣化 の評価	電池特性(充放 電容量(mAh /g))		低温特性の評価 (50サイクル後の 放電容量残存率)		電池特 性(初期 抵抗( $\Omega$ ))	電池特 性(初期 電圧)	難燃 性・不 燃性の評 価	安全性の評価	非水電 解液 (支持 塩添加 前)の 粘度 (mPa· s(cP))	非水電 解液の 粘度 (mPa· s(cP))
	充放電 容量 (mAh/g)	HF濃度 (ppm)	水分 率(ppm)	充放電 容量 (mAh/g)	HF濃度 (ppm)	水分 率(ppm)	変化	安定性		初期充 電・放 電後	20サイ クル充 電・放 電後	放電時 の温度: -10℃	放電時 の温度: -20℃						
実1	145	2ppm	2ppm	144	2ppm	2ppm	なし	安定性		145	143	90	50	0.12	2.7	不燃性	試験炎は全く着火せず、極めて安全性が高い	2.1	4.2
実2	145	2ppm	2ppm	145	2ppm	2ppm	なし	安定性		145	143	90	50	0.1	2.7	不燃性	試験炎は全く着火せず、安全性が非常に高い	2.0	3.9
実3	147	2ppm	1ppm	145	2ppm	1ppm	なし	安定性		145	145	90	50	0.1	2.6	不燃性	試験炎は全く着火せず、極めて安全性が高い	2.0	3.9
比1	143	1ppm	2ppm	142	1ppm	2ppm	なし	安定性		144	140	70	30	0.18	2.8	難燃性	試験炎は着火するが実用上問題なし	8.0	235

表1の結果より、比較例1では、優れた難燃性を有するホスファゼン誘導体を用いているが、安全性の点からは、試験炎が全く着火しなかった実施例1から3の方がより優れている。よって本発明によれば、安全性が非常に高い非水電解液二次電池を提供できることがわかる。

#### 《非水電解液電気二重層キャパシタ》

(実施例4)

##### [非水電解液の調整]

プロピレンカーボネート（非プロトン性有機溶媒）90mlに、ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、nが3であって、2つのRがフッ素、4つのRがフッ素を含むメトキシ基である環状ホスファゼン誘導体（ホスファゼン誘導体におけるフッ素の含有量：52重量%））（非水電解液添加剤）10mlを添加（10体積%）し、更に、テトラエチルアンモニウムフルオロボレート（ $C_2H_5)_4N \cdot BF_4$ （支持塩）を1モル/kgの濃度で溶解させ、非水電解液（25℃における粘度：4.9 mPa·s（4.9 cP））を調製した。

##### <不燃性、難燃性、安全性、耐劣化性の評価>

非水電解液二次電池における評価と同様にして行った。ただし、耐劣化性の評価の際に、二次電池においては充放電容量を測定したのに代えて、電気二重層キャパシタにおいては内部抵抗を測定した。結果を表2に示す。

##### [正極・負極（分極性電極）の作製]

活性炭（商品名：Kuractive-1500、クレラケミカル社製）、アセチレンブラック（導電剤）及びテトラフルオロエチレン（PTFE）（バインダー）を、それぞれ、質量比（活性炭／アセチレンブラック／PTFE）で8／1／1となるように混合し、混合物を得た。

得られた混合物の100mgを採取し、これを20mmφの耐圧カーボン製容器に入れて、圧力150kgf/cm<sup>2</sup>、常温の条件下で圧粉成形し、正極及び負極（分極性電極）を作製した。

##### [非水電解液電気二重層キャパシタの作製]

得られた正極及び負極と、アルミニウム金属板（集電体）（厚み：0.5mm）

と、ポリプロピレン／ポリエチレン板（セパレーター）（厚み：25  $\mu\text{m}$ ）と、を用いてセルを組み立て、真空乾燥によって十分に乾燥させた。

前記セルを前記非水電解液で含浸し、非水電解液電気二重層キャパシタを作製した。

#### <非水電解液電気二重層キャパシタの電気導電性の測定>

得られたキャパシタに、5 mAの定電流を印加しながら、導電率計（商品名：CDM210、ラジオメータートレーディング（株）製）を用いて電気導電性を測定した。結果を表2に示す。

尚、非水電解液電気二重層キャパシタの25℃における電気導電性としては、5.0 mS/cm以上であれば、実用上問題のないレベルである。

#### （実施例5）

実施例4の「非水電解液の調製」において、プロピレンカーボネートの添加量を95 mlとし、ホスファゼン誘導体の添加量を5 ml（5体積%）としたほかは、実施例1と同様にして非水電解液を調製（25℃における粘度：4.8 mPa·s（4.8 cP））し、不燃性、難燃性、安全性、耐劣化性の評価を行った。また、実施例1と同様にして非水電解液電気二重層キャパシタを作製し、電気導電性を測定した。結果を表2に示す。

#### （比較例2）

実施例1の「非水電解液の調製」において、ホスファゼン誘導体を、ホスファゼン誘導体（前記一般式（1）において、nが3であって、6つのRが総てエトキシエトキシエトキシ基である環状ホスファゼン誘導体）に代えた外は、実施例4と同様に非水電解液を調製（25℃における粘度：26.9 mPa·s（26.9 cP））し、不燃性、難燃性、安全性、耐劣化性の評価を行った。また、実施例4と同様にして非水電解液電気二重層キャパシタを作製し、電気導電性を測定した。結果を表2に示す。

表 2

実施例	電解液調製直後 (劣化の評価)			2ヶ月放置(グローブ ボックス内)(劣 化の評価)			色調変化	劣化 の評価	難燃 性・不 燃性の 評価	安全性の評価	非水電 解液(支 持塩添 加前) の粘度 (mPa· (cP))	非水電 解液の 粘度(m Pa·(c P))	電気導 電性 (m S /cm)
実4	内部抵抗(Ω)	0.11	2	1ppm未満	水分率(ppm)	2	なし	安定性	不燃性	試験炎は全く着火せず、極めて安全性が高い	2.7	4.9	9.8
実5	内部抵抗(Ω)	0.10	2	1ppm未満	水分率(ppm)	2	なし	安定性	不燃性	試験炎は全く着火せず、安全性が非常に高い	2.6	4.8	11.0
比2	内部抵抗(Ω)	0.18	2	1ppm未満	水分率(ppm)	2ppm未満	なし	安定性	難燃性	試験炎は着火するが、実用上問題なし	14.0	26.9	2.6

以上のように、本発明によれば、前述の非水電解液添加剤をエネルギー貯蔵デバイスの非水電解液に添加することにより、前記デバイスに必要な電気特性等を維持しつつ、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、低温特性に優れ、かつ、優れた不燃性を有するため安全性が非常に高い非水電解エネルギー貯蔵デバイスが作製可能となる。本発明は、その非水電解液添加剤を含有し、耐劣化性

に優れ、非水電解液の界面抵抗が低いことにより低温特性に優れ、かつ、優れた不燃性を有するため安全性が非常に高い非水電解液二次電池あるいは非水電解液電気二重層キャパシタを提供する。

#### 産業上の利用可能性

本発明は、従来、非水電解液電池等のエネルギー貯蔵デバイスで問題となっていた非水電解液に関する危険性を低減し、その安全性を大きく向上する非水電解液添加剤を提供するものであり、その産業上の有用性は明らかである。

また、現在もなお、急速に普及し続けているノート型パソコンや携帯電話等は、その半数以上が非水電解液二次電池によって駆動しており、本発明は、その非水電解液二次電池に、低温における優れた電気特性と極めて高い安全性を付与することから、産業上の利用価値が高い。

他方、電池に代わる、地球環境に優しい新しいエネルギー貯蔵製品として、バックアップ電源、補助電源等を初め、各種のエネルギー貯蔵に電気二重層キャパシタが用いられているなかで、本発明は、安全且つ高性能の非水電解液電気二重層キャパシタを提供する。現在、該非水電解液電気二重層キャパシタの実用化が進展し、電気自動車、ハイブリッド車等へとその応用範囲も広がりつつあることから、本発明の産業的価値は大きいといえよう。

## 請求の範囲

1 下記一般式（１）で表されるホスファゼン誘導体を含有することを特徴とする非水電解液添加剤



但し、一般式（１）において、Rはフッ素を含む置換基又はフッ素を表す。該一般式（１）における全Rのうち少なくとも１つはフッ素を含む置換基である。  
nは3～14を表す。

2 全Rのうちの少なくとも１つがフッ素であって、置換基がアルコキシ基である請求項1に記載の非水電解液添加剤。

3 アルコキシ基が、メトキシ基及び／又はエトキシ基である請求項2に記載の非水電解液添加剤。

4 下記一般式（１）で表されるホスファゼン誘導体を含有する非水電解液添加剤と支持塩とを含有する非水電解液と、正極と、負極と、を有することを特徴とする非水電解液二次電池



但し、一般式（１）において、Rはフッ素を含む置換基又はフッ素を表す。該一般式（１）における全Rのうち少なくとも１つはフッ素を含む置換基である。  
nは3～14を表す。

5 非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量が、2体積％以上である請求項4に記載の非水電解液二次電池。

6 非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量が、10体積％以上である請求項5に記載の非水電解液二次電池。

7 非水電解液が、非プロトン性有機溶媒を含む請求項4に記載の非水電解液二次電池。

8 非プロトン性有機溶媒が、環状又は鎖状のエステル化合物を含有する請求項7に記載の非水電解液二次電池。

9 非水電解液が、支持塩として $\text{LiPF}_6$ を含み、非プロトン性有機溶媒としてエチレンカーボネート及び／又はプロピレンカーボネートを含み、ホスファゼ

ン誘導体を 5 体積 % 以上含む請求項 8 に記載の非水電解液二次電池。

10 非水電解液が、支持塩として  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  を含み、非プロトン性有機溶媒としてプロピレンカーボネートを含み、ホスファゼン誘導体を 5 体積 % 以上含む請求項 8 に記載の非水電解液二次電池。

11 下記一般式 (1) で表されるホスファゼン誘導体を含有する非水電解液添加剤と支持塩とを含有する非水電解液と、正極と、負極と、を有することを特徴とする非水電解液電気二重層キャパシタ



但し、一般式 (1) において、R はフッ素を含む置換基又はフッ素を表す。該一般式 (1) における全 R のうち少なくとも 1 つはフッ素を含む置換基である。  
n は 3 ~ 14 を表す。

12 非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量が、2 体積 % 以上である請求項 11 に記載の非水電解液電気二重層キャパシタ。

13 非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量が、10 体積 % 以上である請求項 12 に記載の非水電解液電気二重層キャパシタ。

14 非水電解液が、非プロトン性有機溶媒を含む請求項 11 に記載の非水電解液電気二重層キャパシタ。

15 非プロトン性有機溶媒が、環状又は鎖状のエステル化合物を含有する請求項 14 に記載の非水電解液電気二重層キャパシタ。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07690

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M 10/40, 6/16, H01G 9/038

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M 10/40, 6/16, H01G 9/038

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DIALOG FILE 352 (WPI/J) phosphazene, IC=H01M-010, IC=H01G-009, MC=X16-B01?

JICST FILE 010 (JOIS) phosphazene, capacitor, nonaqueous electrolytic solution, organic electrolytic solution, nonaqueous solvent, kw: lithium cell, electrolytic solution (in Japanese)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2001-217156 A (Bridgestone Corporation), 10 August, 2001 (10.08.01); Claims 1 to 9; Par. Nos. [0035], [0044] to [0064], etc. (Family: none)	1-3, 11-15
P,X	JP 2001-217155 A (Bridgestone Corporation), 10 August, 2001 (10.08.01); Claims 1 to 10; Par. Nos. [0052] to [0071], etc. (Family: none)	1-3, 11-15
P,X	JP 2001-102088 A (Bridgestone Corporation), 13 April, 2001 (13.04.01), Claims 1 to 9; Par. Nos. [0012] to [0017], [0035] to [0055], etc. & WO 01/09973 A	1-10
P,X	JP 2001-217001 A (Bridgestone Corporation), 10 August, 2001 (10.08.01), Claims 1 to 9; Par. Nos. [0011] to [0054], etc. & WO 01/39314 A	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 October, 2001 (18.10.01)Date of mailing of the international search report  
30 October, 2001 (30.10.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07690

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2001-23687 A (Sony Corporation), 26 January, 2001 (26.01.01), Claims 1 to 14; Par. Nos. [0024] to [0039]; working example, etc. (Family: none)	1, 3-10
X	JP 11-191431 A (Sony Corporation),	1, 3-10
Y	13 July, 1999 (13.07.99),	11-15
A	Claims 1 to 7; Par. Nos. [0033] to [0037]; working example, etc. (Family: none)	2
X	JP 6-13108 A (Bridgestone Corporation),	1, 3-10
Y	21 January, 1994 (21.01.94),	11-15
A	Claims 1 to 3; Par. Nos. [0015] to [0033], etc. (Family: none)	2
Y	JP 9-50944 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 18 February, 1997 (18.02.97), Par. No. [0015], etc. (Family: none)	11-15
Y	JP 11-185808 A (Sunstar Giken K.K.), 09 July, 1999 (09.07.99), Par. No. [0001], etc. (Family: none)	11-15

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup>. H01M 10/40, 6/16, H01G 9/038

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup>. H01M 10/40, 6/16, H01G 9/038

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

dialog file352(wpi/j) phosphazene, IC=H01M-010, IC=H01G-009, MC=X16-B01?

jicst file010(jois) ホスファゼン, キヤバシタ, ヒスイテンカイキ, ヨウキテンカイキ, ヒスイヨウハイ, kw:リチウムイオン電池, デンカイキ,

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2001-217156 A (株式会社ブリヂストン) 10.8月.2001(10.08.01) 請求項1-9、段落0035、0044-0064など (ファミリーなし)	1-3, 11-15
P, X	JP 2001-217155 A (株式会社ブリヂストン) 10.8月.2001(10.08.01) 請求項1-10、段落0052-0071など (ファミリーなし)	1-3, 11-15
P, X	JP 2001-102088 A (株式会社ブリヂストン) 13.4月.2001(13.04.01) 請求項1-9、段落0012-0017, 0035-0055など & WO 01/09973 A	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.10.01

国際調査報告の発送日

30.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司

4 X

9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2001-217001 A (株式会社ブリヂストン) 10.8月.2001(10.08.01) 請求項1-9、段落0011-0054など & WO 01/39314 A	1-10
P, X	JP 2001-23687 A (ソニー株式会社) 26.1月.2001(26.01.01) 請求項1-14、段落0024-0039、実施例など (ファミリーなし)	1, 3-10
X	JP 11-191431 A (ソニー株式会社) 13.7月.1999(13.07.99)	1, 3-10
Y	請求項1-7、段落0033-0037、実施例など (ファミリーなし)	11-15
A		2
X	JP 6-13108 A (株式会社ブリヂストン) 21.1月.1994(21.01.94)	1, 3-10
Y	請求項1-3、段落0015-0033など (ファミリーなし)	11-15
A		2
Y	JP 9-50944 A (日本ゼオン株式会社) 18.2月.1997(18.02.97) 段落0015など (ファミリーなし)	11-15
Y	JP 11-185808 A (サンスター技研株式会社) 9.7月.1999(09.07.99) 段落0001など (ファミリーなし)	11-15